

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-160124

> FOR 07-049604

(43)Date of publication of application : 25.06.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/3205

H01L 21/302

// H01L 21/28

(21)Application number : 03-349509

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH  
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 09.12.1991

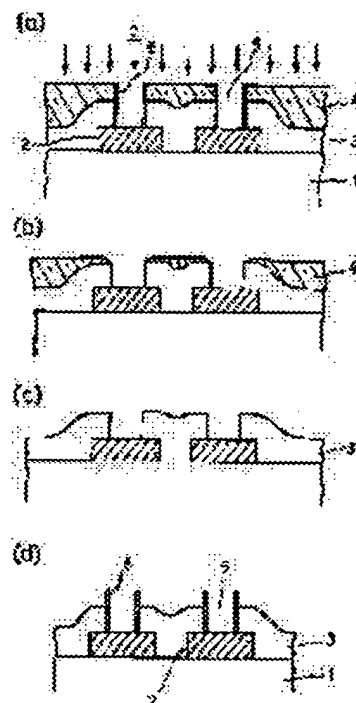
(72)Inventor : SOMATANI AKIFUMI  
MACHIDA KATSUYUKI  
HASHIMOTO CHISATO  
YAGI YOSHIJI

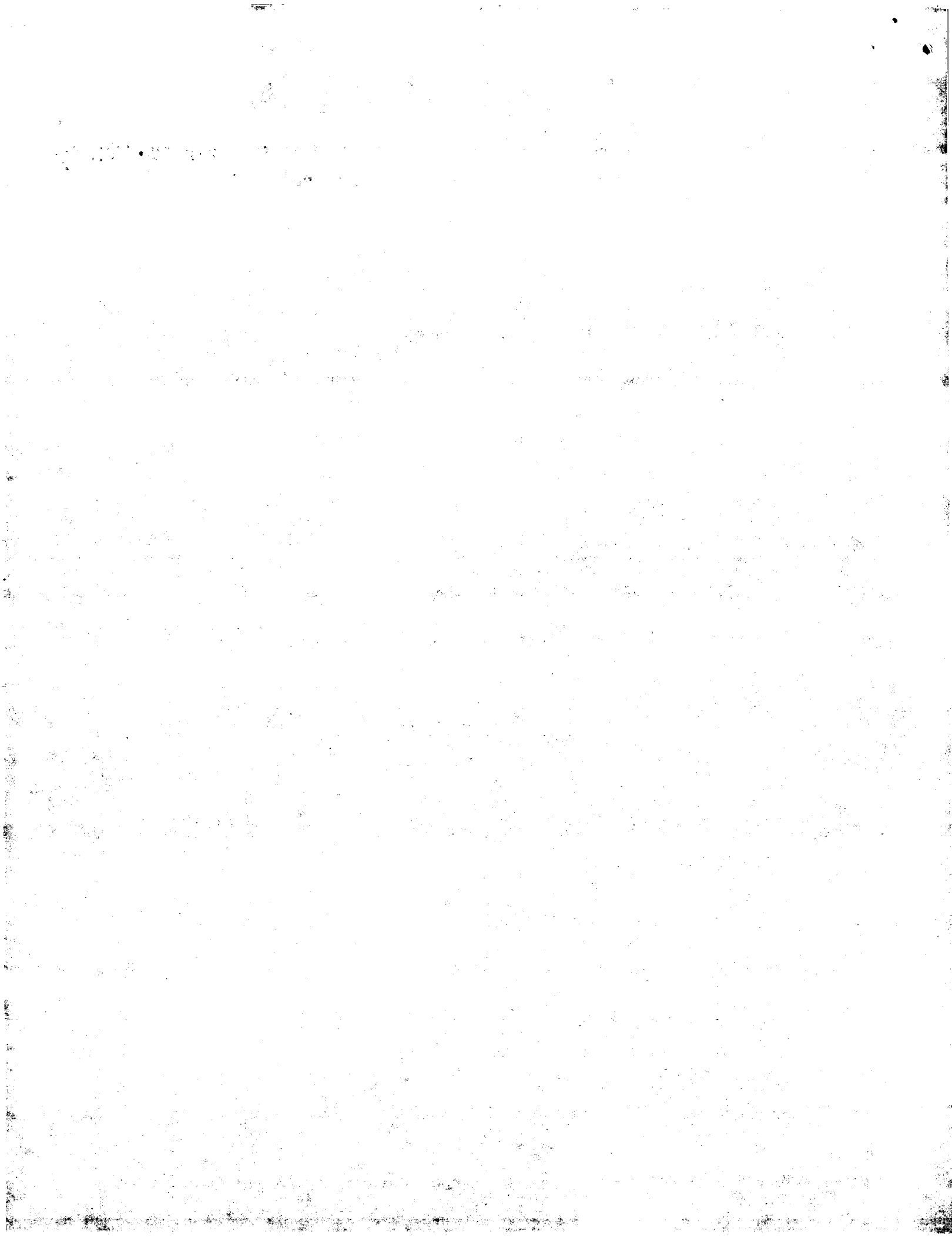
## (54) REMOVAL OF ADHESIVE LAYER

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove an adhesive layer without damaging a metal layer which is exposed at the bottom of a contact hole.

CONSTITUTION: In an insulating film 3 formed on a metal layer 2 on a substrate 1, contact holes of the specified shape 5 are formed by a processing method including at least a plasma treatment. In removing an adhesive layer 6 which appears in the plasma treatment, the adhesive layer 6 is removed by sputter etching using gas which easily attaches to the metal layer 2 and reacts with it.





DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

12266003

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 7049604 A2 950221 <No. of Patents: 003>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 7049604	A2	950221	JP 93319112	A	931125	(BASIC)
JP 10247021	A2	980914	JP 98108716	A	980403	
JP 2833458	B2	981209	JP 93319112	A	931125	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 93319112 A 931125  
JP 93160124 A 930604  
JP 98108716 A 980403  
JP 93160124 A1 930604

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 7049604 A2 950221

METHOD OF OPERATING ELECTRICALLY CONDUCTIVE MEMBER (English)

Patent Assignee: BRIDGESTONE CORP

Author (Inventor): TAKAGI MITSU HARU; KANEDA HIROSHI; NAKAJIMA TADASHI;  
KAWAGOE TAKAHIRO

Priority (No,Kind,Date): JP 93319112 A 931125; JP 93160124 A  
930604

Applic (No,Kind,Date): JP 93319112 A 931125

IPC: \* G03G-015/02; B41J-002/385; G03G-015/08; G03G-015/16

Language of Document: Japanese

Patent (No,Kind,Date): JP 10247021 A2 980914

TRANSFER METHOD AND TRANSFER DEVICE (English)

Patent Assignee: BRIDGESTONE CORP

Author (Inventor): TAKAGI MITSU HARU; KANEDA HIROSHI; NAKAJIMA TADASHI;  
KAWAGOE TAKAHIRO

Priority (No,Kind,Date): JP 98108716 A 980403; JP 93160124 A  
930604

Applic (No,Kind,Date): JP 98108716 A 980403

IPC: \* G03G-015/16

Derwent WPI Acc No: \* G 98-552613; G 98-552613

Language of Document: Japanese

Patent (No,Kind,Date): JP 2833458 B2 981209

Patent Assignee: BRIDGESTONE CORP

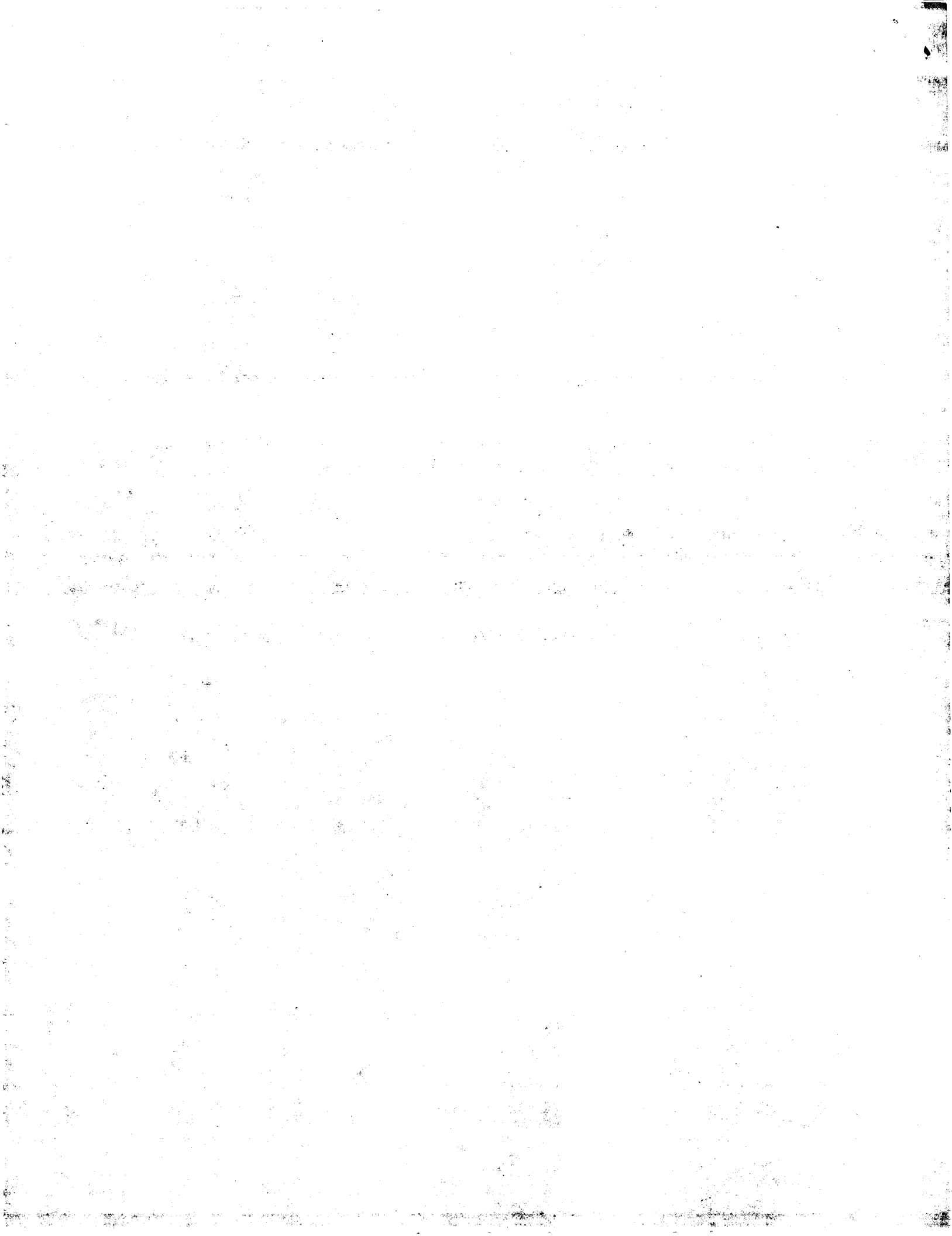
Author (Inventor): TAKAGI MITSU HARU; KANEDA HIROSHI; NAKAJIMA TADASHI;  
KAWAGOE TAKAHIRO

Priority (No,Kind,Date): JP 93160124 A1 930604

Applic (No,Kind,Date): JP 93319112 A 931125

IPC: \* G03G-015/02; B41J-002/385; G03G-015/08; G03G-015/16

Language of Document: Japanese



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-49604

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/02	1 0 1			
B 4 1 J 2/385				
G 0 3 G 15/08	5 0 1 Z	8530-2H		
	5 0 7 A	8530-2H		
			B 4 1 J 3/ 16	Z
			審査請求 未請求	請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-319112

(22) 出願日 平成5年(1993)11月25日

(31) 優先権主張番号 特願平5-160124

(32) 優先日 平5(1993)6月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 高木 光治

東京都小平市小川東町3-3-6-305

(72) 発明者 金田 博

東京都小平市小川西町3-21-7

(72) 発明者 中島 正

東京都世田谷区代田2-10-8

(72) 発明者 川越 隆博

埼玉県所沢市青葉台1302-57

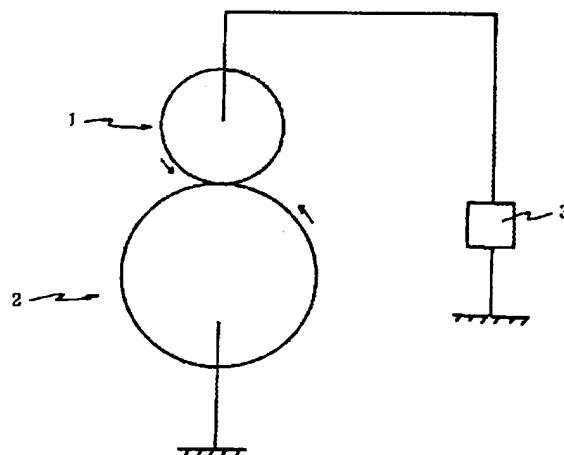
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 導電部材の運転方法

(57) 【要約】

【目的】 長時間運転しても導電部材の抵抗値を増大させるようなことがなく、電子写真用途に用いた場合には、長期に亘り良好な画像を確実に再現することができる導電部材の運転方法を提供する。

【構成】 導電部材(帯電ローラ)1を被帯電体2に接触させ、この帯電ローラ1と被帯電体2との間に電源3により電圧を印加し、被帯電体2と帯電ローラ1との間に電界を発生させることによって被帯電体2を帯電させる場合に、印加する電流の正負を所定間隔ごとに所定電価量反転させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン導電性を有する導電部材を被帯電体に接触させ、これら導電部材と被帯電体との間に電流を印加して、被帯電体を所定極性に帯電させる場合、又は除電する場合に、印加する電流の正負を所定間隔ごとに所定電価量反転させることを特徴とする導電部材の運転方法。

【請求項2】 逆方向積算電流値が順方向積算電流値の25%～175%である請求項1記載の導電部材の運転方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電部材、とりわけ電子写真プロセスにおける帯電部材、現象部材、転写部材などとして用いられる導電部材の運転方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、乾式電子写真装置の感光体や転写材、トナーに対する接触帯電部材として弾性材料からなる導電部材（以下、単に導電部材という）が注目されており、乾式電子写真装置の帯電部材や現象部材、転写部材などに用いられている。

【0003】上記導電部材は、ゴム、ウレタンなどの高分子エラストマー材料や高分子フォーム材料などの弾性材料により形成され、感光体等の被帯電部材に直接接触させて被帯電体との間に電圧を印加することにより、被帯電体との間に電界を発生させて、被帯電体を帯電又は除電するものである。そして、このような導電部材には、従来より用いられているコロトロン帯電器と比較して、感光体により低い電源電圧で必要な帯電電位を与えられるという利点がある。

【0004】このような用途に用いられる導電部材は、感光体表面の電位を一定に帯電させるために一定の電気抵抗値に設定する必要があるが、カーボンブラックなどの混入により電子写真プロセスに必要な1[MΩ]から100[GΩ]という中抵抗領域で抵抗値を一定にして製造することは困難であり、過塩素酸ナトリウム等のイオン導電性物質を混入することにより上記中抵抗領域で抵抗一定の部材を製造している。

【0005】しかしながら、このような部材を長時間運転し続けると漸次抵抗が増大していき、電子写真用途に用いた場合は画像不良を引き起こすという問題があった。

【0006】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、長時間運転しても導電部材の抵抗値を増大させるようなことがなく、電子写真用途に用いた場合には、長期に亘り良好な画像を確実に再現することができる導電部材の運転方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上

記目的を達成するため、まず従来の運転方法における導電部材の抵抗値上昇のメカニズムについて検討した。その結果、必ずしも明確ではないが、通常導電部材は上述したように、過塩素酸ナトリウム等のイオン性物質の添加により導電性を発現させ、又は調整しているが、このような導電部材に同一極性の電流が連続的に印加されると、上記イオン性物質の解離、分極が起こり、電流が流れにくくなるために抵抗値が上昇するものと考えられた。

10 【0008】実際、後述する実験例に示すように、過塩素酸ナトリウムを添加した導電部材に連続的に一定極性の電圧を印加し、抵抗値が上昇した該導電部材の内側部分（中心部）と外側部分（表面部）のナトリウム量及び過塩素酸量を定量したところ、電圧印加を行なわない標準試料に比べて内側部分ではナトリウムが減少していると共に過塩素酸が増加しており、一方外側部分では逆にナトリウムが増加していた。このことから、電圧印加による過塩素酸ナトリウムの解離・分極が認められた。

20 【0009】そこで、本発明者は、このようなイオン性物質の解離・分極の発生を是正し、導電部材の抵抗値上昇を防止しつつ、連続的に帯電操作を行なうことが可能な導電部材の運転方法について更に検討を進めた結果、導電部材を被帯電体に接触させて電流を印加し、被帯電体を帯電させることを繰返す導電部材の運転サイクル中に、所定間隔ごとに導電部材を流れる電流の正負が所定電価量反転するように電流の印加を行なって、解離・分極したイオン性物質をこの反転電流により是正しながら帯電操作を繰返すことにより、導電部材の抵抗値増大を防止しつつ、帯電操作を行ない得ることを見出し、本発明を完成したものである。

30 【0010】従って、本発明は、イオン導電性を有する導電部材を被帯電体に接触させ、これら導電部材と被帯電体との間に電流を印加して、被帯電体を所定極性に帯電させる場合、又は除電する場合に、印加する電流の正負を所定間隔ごとに所定電価量反転させることを特徴とする導電部材の運転方法を提供するものである。

40 【0011】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の導電部材の運転方法は、例えば図1に示したように、ローラ状に形成した導電部材（帯電ローラ）1を被帯電体2に接触させ、この帯電ローラ1と被帯電体2との間に電源3により電圧を印加し、被帯電体2と帯電ローラ1との間に電界を発生させることによって被帯電体2を帯電させる場合に、印加する電流の正負を所定間隔ごとに所定電価量反転させながら、帯電操作を繰返すものである。

50 【0012】ここで、上記導電部材1は、通常芯金（図示せず）の周囲に導電性材料層を形成したものであり、この導電性材料層はゴム、ウレタン等の高分子エラストマーや高分子フォーム材料を基材として用い、それにイオン性導電物質を混入することにより、導電性を1[M

$\Omega$  から  $100 [G\Omega]$  という中抵抗領域に調整したものである。

【0013】上記導電性材料層の基材として用いられるウレタンとしては、ポリヒドロキシル化合物として、一般の軟質ポリウレタンフォームやウレタンエラストマー製造に用いられるポリオール、即ち、末端にポリヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及び両者の共重合体であるポリエーテルポリオールが挙げられるほか、ポリオール中でエチレン性不飽和単量体を重合させて得られる所謂ポリマーポリオール等の一般的なポリオールが使用できる。また、ポリイソシアネート化合物として、同様に一般的な軟質ポリウレタンフォームやウレタンエラストマー製造に使用されるポリイソシアネート、即ち、トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート及びこれらポリイソシアネートの混合物や変性物、例えば部分的にポリオール類と反応させて得られるプレポリマー等が用いられる。

【0014】また、上記導電性材料層の基材として用いられるゴムとしては、天然ゴム、ニトリルブタジエンゴム、クロロプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、イソpreneゴム、ポリノルボルネンゴム等の通常のゴム又はスチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)、スチレン-ブタジエン-スチレンの水添加物(SEBS)等の熱可塑性ゴムを使用することができ、またこれらのゴムに液状ポリイソpreneゴムを混合することもできる。更に、これらのゴムやエピクロルヒドリンとエチレンオキサイドとの共重合ゴム等を発泡させたものを用いることもできる。

【0015】これらの基材中に添加されるイオン性導電物質としては、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウム、塩化ナトリウム等の無機イオン性導電物質、更に変性脂肪族ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ステアリルアンモニウムアセテート、ラウリルアンモニウムアセテート、オクタデシルトリメチルアンモニウム過塩素酸塩等の有機イオン性導電物質が例示され、一般的には過塩素酸ナトリウムが多用されている。

【0016】本発明の導電部材の運転方法は、上述のように、上記導電部材1と被帯電体2との間に電流を印加する際、所定間隔で所定時間印加電流の正負を所定電価量反転させるものである。この場合、反転による逆方向電流の積算値を順方向積算電流値の25~175%、特に60~140%とすることが好ましく、理想的には順方向と実質的に等量の逆方向電流を与えることが好ましい。即ち、電圧印加による抵抗上昇率は印加された積算電流値の関数として表現でき、よってそれを抑制するだけの逆方向積算電流値を印加するサイクルにより運転すれば、導電部材の抵抗値上昇は抑制されるものである。

【0017】また、逆方向電流の印加時は、実質的に帯電操作を行なうことは不可能となるので、逆方向電流の印加時間はできるだけ短くすることが好ましく、従って、逆方向電流は順方向電流よりも大電流を短時間印加するように制御することが帯電処理効率の点から好ましい。具体的には、後述する実施例1のように、 $4\mu A$ の順方向電流を12sec印加するごとに $-48\mu A$ の逆方向電流を1sec印加するようにして、順方向積算電流値と等量の逆方向積算電流値を印加するようにすることができる。

【0018】更に、この逆方向積算電流の印加方法には特に制限はなく、矩形波、パルス波、正弦波、三角波等が良好に適用される。

【0019】なお、本発明の導電部材の運転方法は、電子写真装置における感光体帯電部、静電画像現象部、トナー転写部等の運転に好適に採用されるが、これら以外にも導電部材を用いた接触帯電操作を行なう場合であれば好適に採用し得る。またここでは、図1においてローラ状の導電部材を用いた場合について説明したが、導電部材はブラシ状、プレート状、ブロック状、その他の形状であってもよく、更に導電部材の材質もイオン導電性のものであればいずれのものでもよい。

【0020】

【発明の効果】本発明の導電部材の運転方法によれば、長時間運転しても導電部材の抵抗値を増大させるようなことがなく、電子写真用途に用いた場合には、長期に亘り良好な画像を確実に再現することができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例、比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、実施例、比較例に先立ち、電圧印加による導電部材の抵抗値上昇メカニズムについての実験例を示す。

【0022】【実験例】

導電部材(試料)の作製

80%の2,4-トリレンジイソシアネートと20%の2,6-トリレンジイソシアネートとからなるイソシアネート基を有する化合物と、グリセリンにプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドを付加して分子量5000としたポリエーテルポリオールとからなるプレポリマー100部(重量部、以下同じ)、1,4-ブタンジオール6.65部、シリコーン系界面活性剤3.6部、ジブチルチンジラウレート0.007部、過塩素酸ナトリウムの3.3%ジエチレングリコールモノメチルエステル溶液0.02部をMONDOMIX社製泡立注入機で泡立て、その混合物をローラ芯金を中央部に配置したモールドに注入し、80℃、12時間キュアした。キュア後、所定の寸法にバフし、ローラ状の導電部材を得た。導電性ローラの直径は16.5mmであった。

【0023】電圧印加

直径30mmのアルミドラムを対向電極として、TRECK社製Model 610C電源を用いて、上記導電ローラの芯金に+1,000Vの電圧を8時間印加した。電圧印加時の環境は、温度28℃、湿度85%であった。導電ローラの抵抗値は初期抵抗約 $2 \times 10^7 \Omega$ であったものが電圧印加と共に上昇し、8時間後には約 $1 \times 10^8 \Omega$ 程度まで抵抗値が上昇した。

#### 【0024】イオン性物質の分極移動測定

このローラの芯金よりの部分を2mmの厚さに切り取った試料（以下内側と呼ぶ）0.5g、ローラの表面部分を2mmの厚さに切り取った試料（以下外側と呼ぶ）0.5g、及び電圧を印加しなかった標準試料0.5g\*

	ナトリウム (ppm)	過塩素酸 (ppm)
内 側	26	37
外 側	43	33
標 準	33	33

【0026】表1の結果から、電圧印加によって導電部材中のイオン導電性物質（過塩素酸ナトリウム）の解離・分極が生じることが認められ、この解離・分極により抵抗値の上昇が発生するものと推測される。

【0027】【実施例1】上記実験例と同様にしてローラ状の導電部材を作製し、この導電部材を用いて図1に示した装置を構成した。この場合、図1の装置において、1の帯電部材として直径16.5mmの上記導電性ローラを用い、2の部分には直径30mmのアルミニウムドラムを用いて、アルミニウムドラムの回転数が17rpmとなるように設定した。

【0028】次いで、定電流発生電源としてTRECK社製Model 610C、及び関数発生装置を用い、図2に示した矩形波低電流を印加した。この時の電圧値を観測して電流値との換算からローラ抵抗を求めた。その結果を通電時間に対してプロットしたものを図3に示す。

【0029】図3から明らかなようにローラ抵抗の上昇はほとんど見られず、良好な連続運転が可能であることが示された。なお、この印加条件では逆方向電流積算値は順方向電流積算値と等量である。

【0030】【比較例】電流印加条件を図4に示したように連続した一方方向のみの印加とした以外は実施例1と同様に実験を行ない、導電ローラ抵抗の時間に対する変化を測定した。その結果を図5に示す。この場合、初期抵抗が約 $2 \times 10^7 \Omega$ であったものが電圧印加と共に上昇し、8時間後には約 $1 \times 10^8 \Omega$ 程度まで抵抗値が上昇してしまった。このことより初期値と同等の電流量を確保するためには、初期値の約10倍の電圧を印加しなければならないことになる。

【0031】【実施例2】電流印加条件を図6のような矩形波とした以外は実施例1と同様に実験を行ない、導

\*を各々1.4mlの蒸留水に24時間浸漬抽出し、イオンクロマトグラフ法によりナトリウム量及び過塩素酸量を定量した。用いた装置は、東洋曹達CCPDポンプ、ウォーターズU-6Kインジェクター、Wescan電気伝導度検出器、島津IC-A1（アニオン分析用）又はIC-G1（カチオン分析用）カラムで、流速は3ml/分とした。移動相はアニオン分析にはフタル酸緩衝液（4mM, pH6.2）、カチオン分析には硝酸水溶液（2mM）を用いた。分析結果を表1に示す。

#### 【0025】

#### 【表1】

電性ローラ抵抗の時間に対する変化を測定した。その結果を図7に示す。この場合、わずかな抵抗上昇は見られるものの、連続同極性印加（比較例）に比べて十分な改善効果が確認された。なおこの場合、逆方向電流積算値は順方向電流積算値の62.5%に相当する。

【0032】【実施例3】電流印加条件を図8のような矩形波とした以外は実施例1と同様に実験を行ない、導電性ローラ抵抗の時間に対する変化を測定した。その結果を図9に示す。この場合、実施例1、2に比べて劣るものの抵抗上昇の抑制効果が確認された。なお、この場合、逆方向電流積算値は順方向電流積算値の17%に相当する。

【0033】【実施例4】グリセリンにプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドを付加して分子量を6,000としたポリエーテルポリオール（旭硝子（株）製、エクセノール828）を100部、ウレタン変性したMDI（住友バイエルウレタン（株）製、スミジュールPF）を25部、1,4-ブタンジオールを2.9部、シリコーン系界面活性剤（日本ユニカ（株）製、L-520）を1.5部、ジブチルチンジラウレート（0.01部、変性脂肪酸ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート（PPG Industries, Inc. 製、Larostat 264A anhydrous）0.5部をMONDOMIX社製泡立注入機で泡立て、その混合物をローラ芯金を中央部に配置したモールドに注入し、80℃、12時間キュアした。キュア後、所定の寸法にバフし、ローラ状の導電部材を得た。得られた導電性ローラは、直径16.5mmで、抵抗値（初期抵抗）約 $1.0 \times 10^7 \Omega$ であった。

【0034】得られた導電性ローラについて実施例1と同様の実験を行なった。その結果、8時間経過後でも通電による抵抗値の上昇は殆ど見られず、良好な連続運転



が可能であった。

【0035】【実施例5】ポリエステルポリオール（日本ポリウレタン工業（株）製、ニッポラン2200）を100部、TDI（日本ポリウレタン工業（株）製、コロネートT-80）を16.3部、1,4-ブタンジオールを3部、シリコン系界面活性剤（日本ユニカ（株）製、L-520）を1.5部、ジブチルチンジラウレート0.01部、ステアリンアンモニウムアセテート（日本油脂（株）製、アセタミン86）0.3部をMONDMIX社製泡立注入機で泡立て、その混合物をローラ芯金を中央部に配置したモールドに注入し、80℃、12時間キュアした。キュア後、所定の寸法にバフし、ローラ状の導電部材を得た。得られた導電性ローラは、直径16.5mmで、抵抗値（初期抵抗）約 $2.0 \times 10^7 \Omega$ であった。

【0036】得られた導電性ローラについて実施例1と同様の実験を行なった。その結果、8時間経過後も通電による抵抗値の上昇は殆ど見られず、良好な連続運転が可能であった。

【0037】【実施例6】ポリエーテルポリオール（住友バイエルウレタン（株）製、デスモフェン1915U）を100部、TDI（住友バイエルウレタン（株）製、スミジュールT-80）を12.3部、1,4-ブタンジオールを3部、シリコン系界面活性剤（日本ユニカ（株）製、L-520）を1.5部、ジブチルチンジラウレート0.01部、ラウリルアンモニウムアセテート（日本油脂（株）製、アセタミン24）0.3部をMONDMIX社製泡立注入機で泡立て、その混合物

をローラ芯金を中央部に配置したモールドに注入し、80℃、12時間キュアした。キュア後、所定の寸法にバフし、ローラ状の導電部材を得た。得られた導電性ローラは、直径16.5mmで、抵抗値（初期抵抗）約 $0.8 \times 10^7 \Omega$ であった。

【0038】得られた導電性ローラについて実施例1と同様の実験を行なった。その結果、8時間経過後も通電による抵抗値の上昇は殆ど見られず、良好な連続運転が可能であった。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電部材の運転方法を実施する装置の一例を示す概略図である。

【図2】実施例1で印加した電流の波形図である。

【図3】実施例1の運転試験における導電部材の抵抗値の変化を示すグラフである。

【図4】比較例で印加した電流の波形図である。

【図5】比較例の運転試験における導電部材の抵抗値の変化を示すグラフである。

【図6】実施例2で印加した電流の波形図である。

20 【図7】実施例2の運転試験における導電部材の抵抗値の変化を示すグラフである。

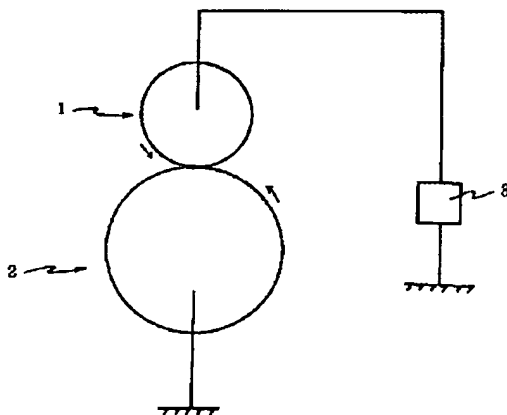
【図8】実施例3で印加した電流の波形図である。

【図9】実施例3の運転試験における導電部材の抵抗値の変化を示すグラフである。

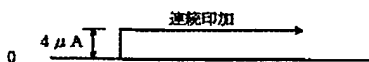
【符号の説明】

- 1 導電部材
- 2 被帯電体
- 3 電源

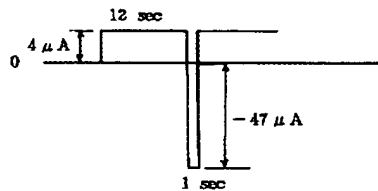
【図1】



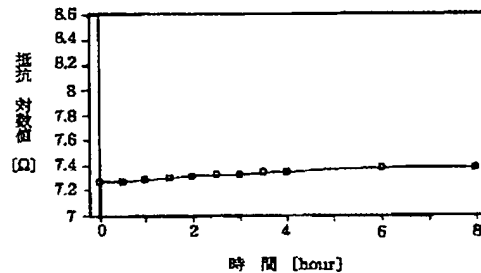
【図4】



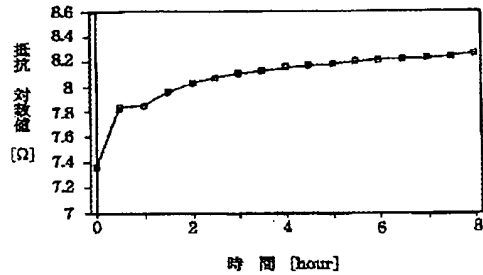
【図2】



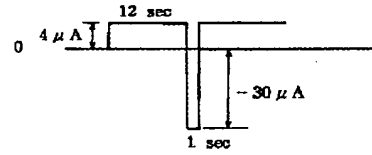
【図3】



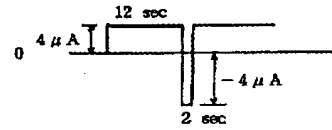
【図5】



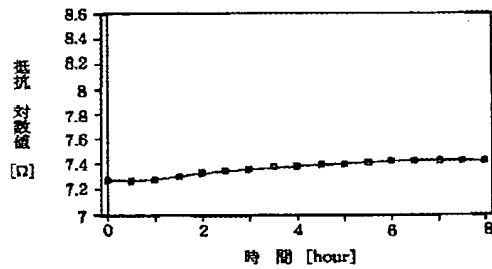
【図6】



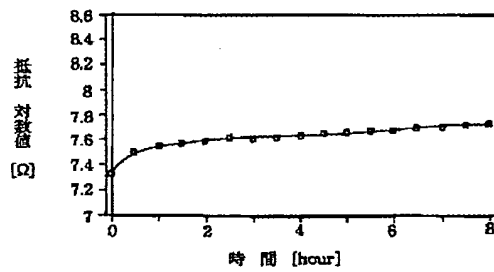
【図8】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

G 0 3 G 15/16

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

F I

技術表示箇所